

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002249400 A**

(43) Date of publication of application: **06.09.02**

(51) Int. Cl

**C30B 29/38  
H01L 21/205  
H01L 33/00  
H01S 5/323**

(21) Application number: **2001046837**

(22) Date of filing: **22.02.01**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**

(72) Inventor: **SAWAKI NOBUHIKO  
YAMAGUCHI MASAFUMI  
HONDA YOSHIO**

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL AND UTILIZATION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method where a nitride semiconductor single crystal having a small dislocation density can be manufactured by a simple and easy way.

SOLUTION: In the method for manufacturing a compound semiconductor single crystal, a compound semiconductor single crystal represented by a general formula,  $In_xCayAl_zN$  (wherein,  $x+y+z=1$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ), is selectively grown on a semiconductor silicon substrate equipped with a mask having a through-hole with a circle conversion diameter of  $\leq 1 \mu m$ .

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-249400

(P2002-249400A)

(43)公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 30 B 29/38

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

H 01 L 21/205

33/00

H 01 S 5/323

6 1 0

C 30 B 29/38

D 4 G 0 7 7

C 5 F 0 4 1

H 01 L 21/205

5 F 0 4 5

33/00

C 5 F 0 7 3

H 01 S 5/323

6 1 0

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願2001-46837(P2001-46837)

(22)出願日

平成13年2月22日 (2001.2.22)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 澤木 宣彦

愛知県名古屋市千種区北千種1-6-33

千種西住宅3-103

(72)発明者 山口 雅史

愛知県名古屋市瑞穂区洲雲町4-54

(72)発明者 本田 善央

三重県津市大門15-10

(74)代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法およびその利用

(57)【要約】

【課題】 転位密度が小さい窒化物半導体単結晶を簡便な方法で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 円換算直徑が1μm以下の貫通孔を有するマスクを設けた半導体シリコン基板上に、一般式  $I_n x Ga y Al z N$  (ただし、 $x + y + z = 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される化合物半導体単結晶を選択的に成長させることを特徴とする、化合物半導体単結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 円換算直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を有するマスクを設けた半導体シリコン基板上に、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される化合物半導体単結晶を選択的に成長させることを特徴とする、化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項2】 貫通孔内に成長した化合物半導体単結晶を、さらに前記マスク上を横方向に成長させることを特徴とする、請求項1に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記半導体シリコン基板として、円換算直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を複数個有するマスクを設けた半導体シリコン基板を用いることを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記マスクに形成されている円換算直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の貫通孔の数が $1 \times 10^7$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする、請求項3に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項5】 貫通孔内を成長しマスク上を横方向に成長した複数の化合物半導体単結晶を、マスク上で互いに合体して一体となるようにさらに成長させることを特徴とする、請求項3または4に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項6】 有機金属気相成長法により成長させることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項7】 有機金属気相成長法により膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になるまで結晶成長させた後、 $400^\circ\text{C}$ 以上の温度でさらにハイドライド気相成長法により結晶成長させることを特徴とする、請求項6に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法を用いて製造し、シリコン基板から分離したことを特徴とする化合物半導体単結晶。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法を用いて製造した、一辺 $1\text{ mm}$ 角以上で、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上である一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される化合物半導体単結晶。

【請求項10】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法を用いて製造した化合物半導体単結晶を用いたことを特徴とする半導体素子。

【請求項11】 請求項3または4に記載の製造方法を用いて製造したことを特徴とする量子ドット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される化合物半導体 (以下

において単に「窒化物半導体」ということがある) の製造方法、該方法により製造した化合物半導体単結晶、該化合物半導体単結晶を有する半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化物半導体は紫外線から黄色領域にわたる発光素子や光検知器などの光デバイスや高移動度トランジスタとして用いられている。上記一般式で表される化合物半導体による発光ダイオードやレーザダイオード、あるいは紫外線検出器などは、通常、サファイヤあるいは炭化珪素 (SiC) 基板上に結晶成長した上記化合物半導体の組成の異なる ( $x$ 、 $y$ 、 $z$  の値の異なる) 複数の薄膜による積層構造を用いて作製されている。しかし、基板材料と素子を構成する半導体材料との間に存在する大きな格子定数差や熱膨張係数差のために通常の方法で得られる半導体単結晶の品質は十分でなく、実用化に必要な素子の特性を得るために、主として二通りの方法が提案されてきた。第1の方法は成長中に異種薄膜を挿入し、転位の伸長を防ぐ多段成長法である。例えば、レーザダイオードの実現には、基板との界面付近に発生する転位の低減のためにマスクとなる薄膜を挿入し、横方向成長による転位の低減効果を用いている。このような工業上の難点があるにも関わらずこれまでの上記一般式を有する化合物半導体が前記基板上に作製されたのは、基板として適当なものがその他に見つからなかつたためである。

【0003】 このような技術上の問題点を解決する唯一の方法として、基板として GaN 等の上記一般式で与えられる材料を用いることが提案されてきたが、従来技術ではプロセスに供する広い面積を有する基板を得ることは事実上困難であり、素子の安定供給には難があった。

【0004】 シリコンを用いた半導体集積回路は单一基板上に複数の素子をモノリシックに集積して搭載し、その特性を向上させていることは周知の事実である。シリコン基板上に化合物半導体を結晶成長させ、光素子を作製することができると、光通信等の光技術の高度化に貢献することが期待されている。このような技術の確立の試みは古くから行われているが成功した実施例は見あたらない。これは光半導体として多用される化合物半導体とシリコンとの格子定数や物性が大きく異なり、シリコン基板上に実用に耐えうる良質な化合物半導体結晶を得る方法が無かったことが主な理由である。たとえば、シリコン基板上に従来法で成長させた GaAs にはクラックが入り素子作製に適さない。

【0005】 一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される窒化物半導体では、結晶成長時に基板の表面に適当なマスクを施すこと、ならびに結晶成長時の界面の適当な処理を行うことによって基板との界面に発生する転位を低く抑えることによって、選択的にクラックを含まない良質な単結晶を作製することができる。通常法

では転位密度は $10^{10}$ 個/ $\text{cm}^2$ 程度であるが、例えば結晶成長前にシリコン表面にアルミニウム処理を施すことによって転位密度は $10^8$ 個/ $\text{cm}^2$ 程度に低減することができる。この理由は、クラックが導入される理由の主なものは熱膨張係数の差であるが、その引き金になるのが基板との界面における転位等の欠陥であるからである。しかしながら、上述の方法によつても、上記一般式で与えられる半導体に $10^8$ 個/ $\text{cm}^2$ 程度の転位が含まれていると半導体素子の性能に大きな影響を与える。このため、半導体レーザを作製しても実用に供するだけの寿命を有する素子を提供することはできなかつた。

**【0006】**そこで、転位密度が少ない高品質な半導体を得るために緩衝層を導入するなどの多段成長プロセスが試みられてきた。しかしながら、そもそも成長界面に発生する転位は、緩衝層の導入によって作られた複数の成長核が合体することを起源としており、基板との格子定数が大きく異なる一面成長の場合には避けることのできない現象である。従来の技術ではこの成長核の発生と合体を制御することができず、転位密度を $10^7$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下に抑えることは困難であった。

**【0007】**良質な窒化物半導体を成長させるもう一つの方法として、厚膜窒化ガリウムを得る方法も考え得る。前記一般式で与えられる窒化物半導体を成長させる方法としては、分子線エピタキシャル法、有機金属気相成長法、ハイドライド気相成長法などがある。厚膜試料を得る方法としてはハイドライド気相成長法が適している。シリコン基板上に窒化物半導体を成長させる方法としては、分子線エピタキシャル法あるいは有機金属気相成長法が用いられてきた。これは、ハイドライド気相成長法ではシリコン基板と雰囲気ガスとの反応性が強く、基板の安定性が保証されないためである。このため、シリコン基板上に窒化物半導体厚膜の作製に成功した例はない。従来はサファイア基板上に厚膜が成長され、基板との分離にはレーザ照射などの特別の方法が採られてきた。これは、サファイアを機械的あるいは化学的に除去する方法が無かったからである。

#### **【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】**上記の従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、転位密度が小さい一般式 $I_{n \times G a y A l z N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される窒化物半導体単結晶をシリコン基板上に簡便に形成する方法を提供することを目的とした。また、転位密度が $10^7$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下の実用化に供し得る窒化物半導体膜を多段成長を行わずに形成することも目的とした。さらに、比較的厚い窒化物半導体結晶を効率の良い方法で形成する方法を提供することも目的とした。

#### **【0009】**

**【課題を解決するための手段】**本発明者らは、気相成長法においてシリコン基板上で窒化物半導体が析出する領

域を、半導体微細加工技術を用いて作製したマスクによって制限し、同一場所に発生する成長核の数を少なくすれば、種結晶の数密度を低減させ、シリコン基板上に転位密度の低い窒化物半導体単結晶を得ることができるこを見出した。

**【0010】**すなわち本発明は、円換算直径が $1\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を有するマスクを設けた半導体シリコン基板上に、一般式 $I_{n \times G a y A l z N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される化合物半導体単結晶を選択的に成長させることを特徴とする、化合物半導体単結晶の製造方法を提供する。

**【0011】**本発明の製造方法の好ましい態様として、貫通孔内に成長した化合物半導体単結晶を、さらに前記マスク上を横方向に成長させる態様；前記半導体シリコン基板として、円換算直径が $1\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を複数個有するマスクを設けた半導体シリコン基板を用いる態様；前記貫通孔の数が $1 \times 10^7$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下であるマスクを用いる態様；貫通孔内を成長しマスク上を横方向に成長した複数の化合物半導体単結晶を、マスク上で互いに合体して一体となるようにさらに成長させる態様；有機金属気相成長法により成長させる態様；有機金属気相成長法により膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上になるまで結晶成長させた後、 $400^\circ\text{C}$ 以上の温度でさらにハイドライド気相成長法により結晶成長させる態様を挙げることができる。

**【0012】**また本発明は、上記製造方法を用いて製造し、シリコン基板から分離したことを特徴とする化合物半導体単結晶も提供する。特に、一辺 $1\text{mm}$ 角以上で厚さ $50\mu\text{m}$ 以上の一般式 $I_{n \times G a y A l z N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される化合物半導体単結晶を提供することができる。

#### **【0013】**

**【発明の実施の形態】**以下において、本発明の半導体素子について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

**【0014】**本発明の化合物半導体単結晶の製造方法では、円換算直径が $1\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を有するマスク（2）を設けた半導体シリコン基板（1）を用いる（図1参照）。半導体シリコン基板の種類は特に制限されず、一般式 $I_{n \times G a y A l z N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される化合物半導体単結晶を成長させるために通常用いられるシリコン基板を広く用いることができる。本明細書の以下の説明では、半導体シリコン基板の面方位として（111）面を有するものを用いた場合を例にとって説明するが、本発明で用いることができるシリコン基板はこれに限定されるものではない。

**【0015】**シリコン基板上に形成されるマスク（2）

は、円換算直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の貫通孔を少なくとも1個有する。貫通孔は複数個形成されていてもよく、量子ドットを形成するために使用する場合は、形成しようとするドットに対応する位置に貫通孔を設けておけばよい。また、層状の化合物半導体単結晶を製造するために使用する場合は、貫通孔は規則正しく開設されていることが好ましい。このとき、貫通孔同士の間隔は $0.5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\sim15\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0016】マスクに形成される貫通孔の円換算直径は、 $20\sim450\text{ nm}$ であることが好ましく、 $30\sim350\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $50\sim250\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。また、マスクの厚さは $10\sim1000\text{ nm}$ であることが好ましく、 $20\sim500\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $30\sim100\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

【0017】マスクを構成する材料は、シリコン基板上に窒化物半導体を選択成長させるとときにマスクとして機能しうる材料であればその種類は特に制限されない。例えば、窒化シリコン、二酸化シリコン等のアモルファス材料や、窒化物半導体の結晶成長の温度（通常は $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度）と雰囲気に耐えうるタンクステン系材料等の高融点材料を用いることができる。

【0018】シリコン基板上にマスクを形成する方法は特に制限されず、通常用いられる方法を採用することができる。例えば、シリコン基板（1）の上にスパッタリングあるいはCVD法により窒化シリコン膜または二酸化シリコン膜（2）を堆積させる。次に、この膜に、フォトリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーなどの方法で円形あるいは矩形の貫通孔をあける。円換算直径が $200\text{ nm}$ 以下の貫通孔をあけるときには、電子線露光法のほかに光リソグラフィーの方法も用いることができる。貫通孔の大きさが $200\text{ nm}$ 程度と小さい場合は、その形状が後の結晶成長に与える影響はほとんどないため、貫通孔の形状は任意でよい。これは、窒化物半導体の成長形態がファセットに依存するためである。

【0019】本発明の製造方法では、このようにして作製したマスク付きシリコン基板上に窒化物半導体を選択成長させる。具体的には、マスク付きシリコン基板を窒化物半導体の結晶成長炉に導入すること等により結晶成長させることができる。結晶成長の方法としては、選択成長の可能な有機金属気相成長法を用いることが好ましい。原料としてはトリメチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウム、アンモニアなどが用いられ、成長温度は通常約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\sim1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定する。一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ で表される化合物半導体の組成、すなわち、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値は上記原料の供給割合で制御する。 $p$ 形あるいは $n$ 形半導体とする場合は、 $Mg$ あるいは $Si$ を添加するためにそれぞれの別の

原料を用意する。 $p-n$ 接合を作製する場合は順次添加物とすべき原料を供給する。

【0020】結晶成長はマスク材料上では起こらず、マスクに開けられた貫通孔内に露出したシリコン単結晶上でのみ選択的に起こる。このようにしてシリコン基板上に作製された窒化物半導体単結晶は、成長雰囲気で育成するとマスク上への横方向成長が起こり、単結晶が肥大し、貫通孔の大きさを越えた単結晶となる。この単結晶には原理的に転位が含まれず一般的には無転位の結晶となる。貫通孔内に偶発的に発生した転位は膜内で面内横方向マスク上に曲がり、結晶の上部では事実上転位のない結晶となる。この結晶を用いて作製した発光ダイオードの内部量子効率は従来法に比べて1桁以上、半導体レーザの寿命は従来法に比べて2桁以上の改善が得られる。

【0021】形成される窒化物半導体結晶（3）は通常は六方晶であり、（111）シリコン基板上では一般的に六角錐台形状の単結晶となる（図3）。六角錐台は窒化物半導体の六つの（1-101）ファセット面（30）を側面とし（0001）面すなわちC面（31）を頂面とする。この成長はエピタキシャル成長であるため、このようにして得られる六角錐台状単結晶の結晶方位は貫通孔の形状とはほとんど無関係で、シリコン基板の結晶方位によって決定される。

【0022】成長初期に得られる単結晶の大きさはマスク上にあけた貫通孔の大きさによって決まる。本発明者らの当初の検討では、この結晶を転位のない単結晶にするためには、貫通孔の大きさを $200\text{ nm}$ 以下にする必要があった。これは、種結晶となる成長核の大きさが $200\text{ nm}$ 以下であることを意味している。しかし、その後の検討により、この条件は成長条件を変えることによって緩和することが可能であることが判明した。例えば、円換算直径が $200\text{ nm}$ より大きな貫通孔を開けた場合、転位のない領域が得られる六角錐台結晶の高さは、貫通孔の寸法と同程度であった。例えば、円換算直径が $500\text{ nm}$ の貫通孔を開けた場合、高さ $500\text{ nm}$ までは転位が含まれることがあった。すなわち、厚さとして $500\text{ nm}$ 以上の成長を行うと、転位のない部分を得ることが可能であった。

【0023】シリコン基板上への窒化物半導体のエピタキシャル成長は、典型的な異種材料上へのヘテロエピタキシャル成長であり、成長初期の成長核の形成条件が結果を左右する。すなわち、窒化物半導体の原料として供給されるアンモニアがシリコンと反応して清浄表面にシリコン窒化膜ができると窒化物半導体結晶を得ることはできない。シリコン窒化膜ができる前に窒化物半導体結晶ができるようにタイミングを計る必要がある。通常はアンモニアを供給する前にトリメチルアルミニウムを供給すると、アルミニウムの強い反応性によりシリコン基板の最表面がアルミニウムで覆われ核形成が順調に行わ

れ、その後の窒化物半導体単結晶の結晶成長がスムースに行われる。本発明の実現にはこのアルミニウムによる表面処理（前処理）技術がきわめて重要である。この前処理が適正でない場合には、得られる成長核の結晶方位が貫通孔によって異なり、素子特性の均一性が損なわれ、成長時間を長くし微結晶の合体を行わせたとき窒化物半導体が複数の単結晶からなるグレイン構造が得られることがある。

【0024】本発明による結晶成長は選択エピタキシャル成長であり、マスク上には窒化物半導体の直接成長は起こらないが、成長条件（温度、雰囲気ガス）によってはマスク上に多結晶の析出が起こることもある。このようなマスク上への多結晶の析出は、六角錐台状結晶がマスク上で横方向に成長するプロセスを阻害するため、極力避ける必要がある。マスク上への多結晶の析出は、おおむねアルミニウムを供給する時間を短くすれば防ぐことができる。本発明者らの検討によれば、アルミニウムの供給時間が4分以上になるとマスク上に多結晶の析出が見られることがあるため、アルミニウムの供給時間は4分以内にすることが好ましい。

【0025】複数の貫通孔を並べて形成したマスクを設けたシリコン基板を用いて、長時間の成長を行うと六角錐は大きく成長しやがて隣接する六角錐が互いに合体する。この合体に要する時間は、成長速度と貫通孔と貫通孔との間隔によってくる。たとえば、貫通孔と貫通孔との間隔が $2\text{ }\mu\text{m}$ の場合20分の成長で合体し、30分の成長で基板全面が窒化物半導体で覆われた試料が得られる。この試料では転位は合体部分にみられるが、その密度はおよそ貫通孔の数で決まる。このため、貫通孔密度が $10^7/\text{cm}^2$ 以下であるマスクを用いて結晶成長を行えば、転位密度が $10^7/\text{cm}^2$ 以下の単結晶を得ることが可能である。このような転移密度の低い単結晶をこれまでシリコン基板上に形成した例はなく、従来は多段成長を行わないを得ることができなかった。

【0026】本発明者らが、この試料を用いて有機金属気相成長法より速い成長速度が得られるハイドライド気相成長法によってGaNの成長を試みたところ、厚膜GaNが得られた。例えば、2時間の成長で $200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの単結晶がシリコン基板上に得られた。シリコン基板を化学エッティングによって除去したところ、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のGaN単結晶が得られた。この結晶の品質はシリコン基板上に作製したものとしては従来のものに比べて良質であった。たとえば、X線回折線の(0004)ピーク半値幅は40秒とサファイア基板上で得られたものより狭かった。

【0027】シリコン基板上に作製した窒化物半導体はその膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ を越えると従来法ではクラックが発生する。このため、シリコン基板上に大面積にわたって均一な $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜を得ることは困難であった。たとえば、これまで1辺が $1\text{ mm}$ 以上の厚膜を得たという報

告はない。クラックの発生原因としては諸説があるが、その主なものは（1）基板との格子不整合に基づくシリコン基板界面に発生した転位あるいは欠陥、（2）基板との熱膨張係数による引っ張り歪み、があげられる。有機金属気相成長法のみでは、基板界面における転位や欠陥の発生は従来法に比べて格段に抑制され、クラックの発生が抑えられたが、一辺が $1\text{ mm}$ 以上の均一厚膜結晶を得ることはできなかった。

【0028】 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜を得る方法としてはハイドライド気相成長法がある。上記方法でシリコン基板上に得られた $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜を用いて、ハイドライド気相成長法による $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上厚さの大面積均一膜を得ようとすると、クラック部分からシリコン基板が成長雰囲気により損傷を受け十分な結果が得られない。そこで、クラックの第2の発生原因である熱膨張係数差の影響について検討した。その結果、有機金属気相成長法による成長は $1000^\circ\text{C}$ の高温で行われ、試料温度を室温に下げる過程でクラックが発生することが明らかになった。そこで、有機金属気相成長を行った後、試料の温度を $400^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $500^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以上に保ったままハイドライド気相成長炉に転送し連続的にハイドライド気相成長を試みたところ、クラックのない厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の均一膜が得られた。この場合、ハイドライド気相成長法に供するシリコン基板の裏面はあらかじめシリコン酸化膜などの保護膜を堆積させておく必要があることは言うまでもない。

【0029】以上の方によって得られる単結晶で、pn接合を作製する場合の留意点について説明する。まず、シリコンと窒化物半導体との格子定数の不整合が原因となって、窒化物半導体のシリコン基板に近い部分は一般にn形で抵抗が低い。このため、伝導型として、最初にp形を作製するのは困難である場合が多い。まず、n形層を形成し後からp形層を形成するのがよい。n形窒化物半導体層を作製したあとp形窒化物半導体成長させる場合、結晶のC面が現れると、C軸方向の成長速度は一般的に(1-101)ファセット面方向の成長速度より速い。このことに留意して、選択成長で成長条件を整えると広い(0001)ファセット面すなわちC面を得ることができる。たとえばC面の面積は成長温度が高いほど、あるいはトリメチルガリウムなどのIII族原料の供給量が少ないと広くなる傾向がある。このような条件を勘案し、所要の広さのC面を得た後伝導形を変更すると良質の接合面が得られる。p形半導体の結晶成長時には、(1-101)ファセット面30にもp形の薄い層ができ、ここにもpn接合ができるが(1-101)ファセット面上ではC面上よりp形層の厚さは薄く結果に大きな影響はない。このp形層を厚くする必要がある場合には、リソグラフィによって改めて成長領域を限定し、再成長を行えばよい。本方法によってシリコン基板上にレーザダイオードを作ることもできる。選択成

長時にV族原料をIII族原料に比べて多く（たとえばその比が10,000以上）供給すると、(0001)面の成長速度が高くなり(1-101)ファセットが消失し側面が基板に垂直になる。この面をレーザの端面とすることができます。

**[0030]** 次に電極の形成法について説明する。本発明によるダイオードのpn接合などの接合面は窒化物半導体結晶のC面に平行になる。すなわち、ダイオードを流れる電流は多くの場合C面に垂直である。ダイオードは二つの電極を必要とする。シリコン基板上に作製した窒化物半導体とシリコンとの間には、作製原理上、電極としての金属を挿入することはできないが、シリコン基板としてn形の低抵抗材料を用いれば基板そのものを下部電極として利用できる。たとえば、シリコン基板の裏面に電極をつけることができる。

**[0031]**

**【発明の効果】** 本発明の製造方法によれば、簡便な方法でシリコン基板上に高品質の窒化物半導体が得られ、従来からサファイア基板上に作製されてきた窒化物半導体素子の制作コストを低減することができる。さらに、有機金属気相成長法とハイドライド気相成長法とを組み合わせることによってシリコン基板上を用いた厚膜窒化物半導体結晶を作製することができ、大面積ホモエピタキ

シャル成長用窒化物半導体を提供することができ、その工業的価値は極めて高い。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 貫通孔を有するマスクを設けたシリコン基板の一態様を示す図である。

【図2】 本発明の製造方法にしたがって選択成長させた窒化物半導体単結晶の一例を示す図である。

【図3】 シリコン基板上に形成された窒化物半導体単結晶の六角錐台構造の詳細を示す図である。

【図4】 複数の六角錐台が合体して得られる窒化物半導体とシリコン基板の断面図である。

【図5】 ハイドライド法を施した試料の断面図である。

## 【符号の説明】

1 シリコン基板

2 マスク

3 窒化物半導体単結晶

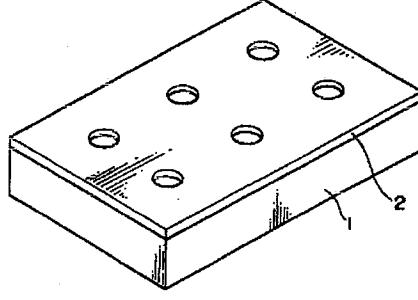
30 窒化物半導体の(1-101)ファセット面

31 窒化物半導体の(0001)ファセット面

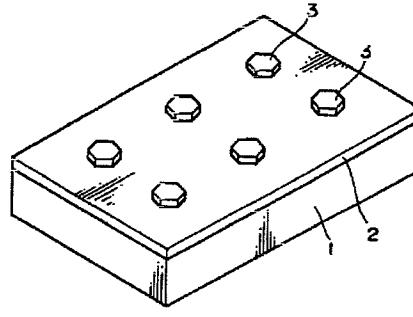
32 有機金属気相成長法により得られる窒化物半導体

33 ハイドライド気相成長法により得られる窒化物半導体

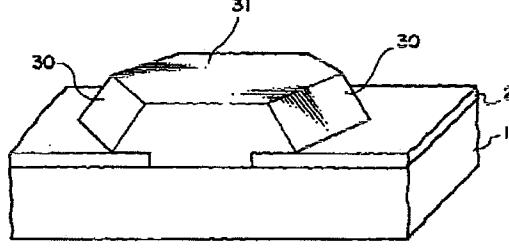
【図1】



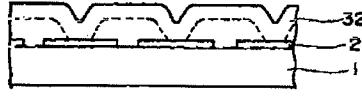
【図2】



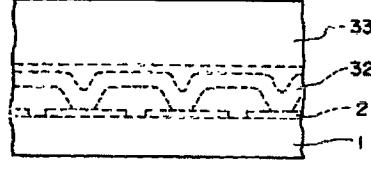
【図3】



【図4】



【図5】



!(7) 002-249400 (P2002-249400A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 DB05 DB08 EA01  
ED06 EE07 EF01 TB03 TB05  
TC01 TC06 TC13 TC19  
5F041 AA40 CA23 CA33 CA34 CA40  
CA65 CA67 CA74  
5F045 AB18 AF03 BB12 BB13 CA10  
DA67 DB02 DB04  
5F073 AA75 CA02 CA17 CB04 DA05  
DA07 DA35 EA29